# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7:

C22C 19/00, C22F 1/10

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/60132

A1 (43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

12. Oktober 2000 (12.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE00/00404

(22) Internationales Anmeldedatum: 7. Februar 2000 (07.02.00)

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

(30) Prioritätsdaten:

199 15 317.5

3. April 1999 (03.04.99)

DE

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): INSTITUT FÜR FESTKÖRPER- UND WERKSTOFFORSCHUNG DRESDEN E.V. [DE/DE]; Helmholtzstrasse 20, D-01069 Dresden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EICKEMEYER, Jörg [DE/DE]; Hermann-Seidel-Strasse 15, D-01279 Dresden (DE). SELBMANN, Dietmar [DE/DE]; Untere Hauptstrasse 32, D-01738 Colmnitz (DE). OPITZ, Ralph [DE/DE]; Gomlitzer Höhe 11, D-01108 Dresden (DE), HOLZAPFEL, Bernhard [DE/DE]; Kirchweg 23 A, D-01731 Kreischa (DE).

(74) Anwalt: RAUSCHENBACH, Dieter, IFW Dresden, Postfach 27 00 16, D-01171 Dresden (DE).

(54) Title: NICKEL-BASED METALLIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) Bezeichnung: METALLISCHER WERKSTOFF AUF NICKELBASIS UND VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

#### (57) Abstract

The material is provided with a recrystallisation cubic structure and consists of a nickel alloy having the composition Ni<sub>a</sub> (Mo<sub>b</sub>, W<sub>c</sub>)<sub>d</sub> M<sub>e</sub>, wherein M stands for one or more metals except Ni, Mo or W, with a = 100 - (d + e);  $(d + e) \le 50$ ; b = 0 - 12; c = 0 - 12; d = (b + c) = 0.01 - 12; e = 0 - 49.9, everything in atom %, and with optionally contained low impurities caused by production. An alloy of the mentioned composition is produced in a liquid-metallurgical or powder-metallurgical procedure or by means of mechanical alloyage. Said alloy is then processed by means of hot-forming and subsequent intense cold-forming so as to form a band which undergoes recrystallisation annealing in a reducing or nonoxidising atmosphere. The material is provided with a more intense and thermally more stable cubic structure compared to technically pure nickel and can be used as a base for physical-chemical coatings with intense microstructural orientation, high-temperature superconductors or laminated magnetic cores for instance.

#### (57) Zusammenfassung

Der Werkstoff weist eine Rekristallisationswürfeltextur auf und besteht aus einer Nickellegierung mit der Zusammensetzung Nia (Mob, Wc)d Me, worin M für ein oder mehrere Metalle mit Ausnahme von Ni, Mo oder W steht, mit a = 100 - (d + e),  $(d + e) \le 50$ , b = 0 - 12, c = 0 - 12, d = (b + c) = 0.01 - 12, e = 0 - 49.9- jeweils in Atom-% - und mit gegebenenfalls enthaltenen geringen herstellungstechnisch bedingten Verunreinigungen. Zur Herstellung wird (111)

zunächst auf schmelzmetallurgischem oder pulvermetallurgischem Wege oder durch mechanisches Legieren eine Legierung der genannten Zusammensetzung hergestellt und diese mit einer Warmumformung sowie einer nachfolgenden hochgradigen Kaltumformung zu Band verarbeitet. Dieses wird in reduzierender oder nichtoxidierender Atmosphäre einer rekristallisierenden Glühung unterworfen. Der Werkstoff besitzt im Vergleich zu technisch reinem Nickel eine höhergradige und thermisch stabilere Würfeltextur und ist als Unterlage für physikalisch-chemische Beschichtungen mit hochgradiger mikrostruktureller Ausrichtung einsetzbar, beispielsweise für Hochtemperatur-Supraleiter oder Blattmagnetkerne.

# LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armonien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AТ	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑŲ	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GR	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Togo Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	
BF	Burkina Paso	GR	Griechenland	WIK	Republik Mazedonien		Turkmenistan
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TR	Türkei
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BR	Brasilien	IL.	Israel	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BY	Belarus	is	Island	MW		UG	Uganda
CA	Kanada	IT	Italien		Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CF	Zentralafrikanische Republik	JP		MX	Mexiko		Amerika
CG	Kongo	KE	Japan Kenia	NE	Niger	UZ	Usbekistan
СН	Schweiz	KG		NL	Niederlande	VN	Vietnam
CI	Côte d'Ivoire	KP	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugosławien
CM	Kamenin	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CN	China	***	Korea	PL	Polen		
CU	•	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung

# Technisches Gebiet

10

15

20

Die Erfindung betrifft einen metallischen Werkstoff auf Nickelbasis und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Der Werkstoff ist beispielsweise einsetzbar als Unterlage für physikalisch-chemische Beschichtungen mit hochgradiger mikrostruktureller Ausrichtung. Solche Unterlagen sind zum Beispiel als Substrate für keramische Beschichtungen wie sie auf dem Gebiet der Hochtemperatur-Supraleitung angewendet werden. Der Einsatz erfolgt in diesem Fall in supraleitenden Magneten, Transformatoren, Motoren, Tomographen oder supraleitenden Strombahnen. Der Werkstoff ist aber beispielsweise auch für magnetische Anwendungen einsetzbar, insbesondere für Blattmagnetkerne, die Umwandlung mechanischer Wirkungen in magneto-elektrische Effekte dienen.

25

35

# Stand der Technik

Bekannt ist, dass polykristalline Metalle mit kubischflächenzentriertem Gitter, wie Nickel, Kupfer und Aluminium, nach vorausgegangener starker Kaltumformung durch Walzen bei der nachfolgenden Rekristallisation eine ausgeprägte Textur mit Würfellage ausbilden können (G. Wassermann: Texturen metallischer Werkstoffe, Springer, Berlin, 1939). Auf diese Weise texturierte Metallbänder, insbesondere Nickelbänder, werden auch als Unterlage für metallische Überzüge,

keramische Pufferschichten und keramische Supraleiterschichten benutzt (A. Goyal et al.: US Patent 5 741 377, Apr.21,1998). Die Eignung solcher Metallbänder als Substratwerkstoff hängt maßgeblich vom erreichbaren Grad der Texturierung und der Stabilität der Textur im Bereich der Temperaturen ab, bei denen die Beschichtungsverfahren arbeiten.

Bekannt ist auch, dass durch Legieren reiner Metalle mit 10 anderen metallischen Elementen die Rekristallisationstemperaturen angehoben werden können. Zugleich nimmt aber der Grad der Würfeltextur mit wachsendem Legierungsgehalt stark ab, und das insbesondere bereits im Bereich kleiner gelöster Gehalte (R. E. Smallman: Journ. 15 Inst. Metals 84(1955-56)10-18). Beispielsweise gilt für Aluminium, dass mit zunehmendem Eisengehalt im Bereich von 10 bis die Rekristallisationstemperatur 300 ppm zunehmend angehoben wird, die Wurfeltextur hingegen deutlich schwächer wird (W. B. Hutchinson, H.-E. Ekström: Mater. Sci. Technol. 6(1990)1103-1111). Ein sehr starker negativer Einfluß von 20 Magnesium auf die Texturierbarkeit von Nickel wurde ebenfalls nachgewiesen (K. Detert u.a.: Z. Metallkde. 54(1963)263-270). genügen 600 Atom-ppm, um die Herausbildung Würfeltextur zu verhindern. Hinsichtlich der Erhöhung der Rekristallisationstemperatur des Nickels sind ebenfalls Elementwirkungen nachgewiesen (K. Detert, G. Dressler: Acta Metall. 13(1965)845-853). Das trifft zum Beispiel für Chrom und Molybdän als Legierungselemente zu. Andererseits ist deren spezifische Wirkung auf die Schärfe und die thermische Stabilität der Glühtextur, insbesondere für Gehalte ihrer 30 Löslichkeit im Nickel, nicht klar. Es wurde gefunden, dass bei 3 Atom-% Molybdän eine Würfeltextur nicht mehr erzielbar ist (K. Detert u.a.: Z. Metallkde. 54(1963)263-270).

Beim Nickel ist davon auszugehen, dass weniger als 100 ppm Fremdelementgehalt zu gewährleisten sind, damit das eigentliche Nickelverhalten beobachtet werden kann (E. D. Specht et al.: Supercond. Sci. Technol. 11(1998)945-949). Bei 5 höheren Gehalten ist zu erwarten, dass die Rekristallisationstextur des Nickels als Würfeltextur weniger vollständig ausgebildet wird. Darüber hinaus ist bei höheren Temperaturen mit einem Abbau der primär gewachsenen Würfeltextur durch sekundäre Rekristallisationsvorgänge zu 10 rechnen Smallman, C. S. Lee: Mater. Sci. Eng. (R. E. A184(1994)97-112). Solche höheren Temperaturen werden mit 700°C bis 800°C bei den üblichen Beschichtungsbedingungen, wie sie beim Abscheiden supraleitender Schichten vorliegen, erreicht.

15

Eine allgemeingültige Theorie über die Wirkungen von Legierungselementen auf die Ausbildung der Umform- und Glühtexturen der Metalle, bzw. im besonderen des Nickels, gibt es nicht.

20

25

# Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, einen metallischen Werkstoff auf Nickelbasis zu entwickeln, der im Vergleich zu technisch reinem Nickel eine höhergradige und thermisch stabilere Würfeltextur aufweist. Eingeschlossen in diese Aufgabe ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung dieses Werkstoffs.

Diese Aufgabe wird mit einem metallischem Werkstoff gelöst, der erfindungsgemäß eine Rekristallisationswürfeltextur aufweist und aus einer Nickellegierung besteht, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel

Nia (Mob, Wc)d Me

entspricht, worin M für ein oder mehrere Metalle mit Ausnahme von Ni, Mo oder W steht,

mit

a = 100 - (d + e)

 $5 \quad (d + e) \leq 50$ 

b = 0 - 12

c = 0 - 12

d = (b + c) = 0,01 - 12

e = 0 - 49,9

10 - jeweils in Atom-% -

und mit gegebenenfalls enthaltenen geringen herstellungstechnisch bedingten Verunreinigungen.

Vorzugsweise liegt der Gesamtgehalt an Mo und/oder W im 15 Bereich von 0,01 Atom-% bis 0,3 Atom-% oder im Bereich von 3 Atom-% bis 12 Atom-%.

Besonders vorteilhafte Eigenschaften werden erhalten, wenn der Werkstoff aus technisch reinem Ni und einem Mo- und/oder 0 W-Gehalt von 0,1 Atom-% oder 5 Atom-% oder 10 Atom-% besteht.

Die Legierungskomponente M besteht zweckmäßigerweise aus einem oder mehreren Metallen aus der 4. Periode des Periodensystems der Elemente. Vorzugsweise können V, Cr und/oder Cu enthalten sein.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffs wird zunächst auf schmelzmetallurgischem oder pulvermetallurgischem Wege oder durch mechanisches Legieren 30 eine Legierung hergestellt, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel

Nia (Mob, Wc)d Me

entspricht, worin M für ein oder mehrere Metalle mit Ausnahme von Ni, Mo oder W steht,

35 mit

$$a = 100 - (d + e)$$

$$(d + e) \le 50$$

$$b = 0 - 12$$

$$c = 0 - 12$$

$$d = (b + c) = 0,01 - 12$$

$$e = 0 - 49,9$$

- jeweils in Atom-% -

30

35

mit gegebenenfalls enthaltenen geringen herstellungstechnisch bedingten Verunreinigungen. Diese Legierung wird mit einer Warmumformung sowie mit einer nachfolgenden hochgradigen Kaltumformung mit mehr als 80% Dickenreduktion zu Band verarbeitet und schließlich reduzierender oder nichtoxidierender Atmosphäre rekristallisierenden Glühung zur Erzielung der Würfeltextur 15 unterworfen.

Die schmelzmetallurgische Herstellung der Legierung erfolgt vorzugsweise durch Gießen in eine Kupferkokille.

20 Eine pulvermetallurgische Herstellung der Legierung kann vorzugsweise durch Kalt- und/oder Heißpressen unter isostatischen Bedingungen erfolgen.

Die hochgradige Kaltumformung wird zweckmäßigerweise mittels 25 Walzen ausgeführt. Vorteilhaft sind Walzgrade mit mehr als 80% Dickenreduktion, vorzugsweise mit mehr als 98%.

Die rekristallisierende Glühung wird erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 350°C bis 1150°C ausgeführt.

Durch das erfindungsgemäße Mikrolegieren von technisch reinem Nickel mit Mo und/oder W wird der relative Texturgrad der Würfellage nach Kaltwalzen und Glühen um 10 bis 25% gesteigert. Gleichzeitig wird die Glühtextur gegenüber dem technisch reinen Nickel, in dem sie nur bis etwa 600°C stabil

bleibt, thermisch stabilisiert und bleibt bis über 1100°C erhalten.

Diese Wirkungen der beiden Mikrolegierungselemente Mo und/oder W sind für die Anwendungseigenschaften der texturierten Materialien besonders vorteilhaft, da die Nickelsubstrate unter den Bedingungen der Beschichtung mit Puffer- und/oder Supraleitermaterial strukturell unverändert bleiben. Ein epitaktisches bzw. quasiepitaktisches Aufwachsen der abgeschiedenen Substanzen wird von der Unterlage während des Prozesses somit nicht gestört.

In überraschender Weise zeigen die mit Mo und/oder W höherlegierten erfindungsgemäßen Nickelwerkstoffe ebenfalls vorteilhafte Wirkungen. Mit Gehalten von zum Beispiel 5 Atom-% Mo oder W entstehen bei Glühtemperaturen oberhalb von 900°C hochgradige Würfeltexturen. Für die Anwendung Substratlegierungen ergibt sich damit die Möglichkeit, unmagnetische Bänder herzustellen, da beide Elemente die Curie-Temperatur stark herabsetzen. Hierin liegt spezieller Vorteil für verlustarme Wechselstromanwendungen von Supraleitern. Darüber hinaus ist damit gleichzeitig eine vorteilhafte Mischkristallhärtung verbunden, die den Substraten eine 2- bis 3-fache Festigkeit bringt.

25

20

Auch eine pulvermetallurgische Herstellung über kalt- und heißisostatisches Pressen kann für das Ausgangsmaterial alternativ zur schmelzmetallurgischen Herstellung zweckmäßig sein.

30

35

Die metallurgisch hergestellten Guss- oder Presskörper können durch Warmumformung eine kontrollierte Einstellung der Korngröße sowie durch eine Homogenisierungsglühung ein vorteilhaftes Ausgangsgefüge für die Kaltumformung erhalten. Der Warmumformgrad, wie auch die Temperatur und Dauer der

Glühung können leicht vom Fachmann unter dem Aspekt der guten Kaltumformbarkeit optimiert werden. Die Glühatmosphäre für die Rekristallisation ist zweckmäßigerweise reduzierend oder inert. Die Glühtemperaturen und -zeiten tendieren mit zunehmendem Legierungsgehalt zu höheren Werten und können unproblematisch vom Fachmann eingestellt werden.

Die Erfindung ist nachstehend anhand von Beispielen und zugehörigen Zeichnungen näher erläutert.

10

15

# Kurze Beschreibung der Zeichnungen

- Fig. 1: Polfiguren der Würfeltextur von Nickel mit 0,1 Atom-% Wolfram nach Kaltwalzung und Rekristallisation bei 800°C,
- Fig. 2: ein Diagramm zum Einfluss der Glühtemperatur auf die Ausbildung der Würfeltextur für Ni und für Ni mit 0,1 Atom-% Mo oder W,
- Fig. 3: ein Diagramm zum Einfluss der Glühtemperatur auf die 20 Ausbildung der Würfeltextur für Ni und für Ni mit unterschiedlichen Mo-Gehalten,
  - Fig. 4: ein Diagramm zum Einfluss der Glühtemperatur auf die Ausbildung der Würfeltextur für Ni und für Ni mit unterschiedlichen W-Gehalten.

25

35

In den Figuren 2 bis 4 wird an Stelle von Polfiguren der Lotgeringfaktor  $I_{(100)}$  zur Charakterisierung des Grades der Würfeltextur verwendet.

Wege zur Ausführung der Erfindung

## Beispiel 1

Technisch reines Nickel mit einem Reinheitsgrad von 99,9 Atom-% Nickel, wird unter Zulegieren von 0,1 Atom-% Molybdän oder 0,1 Atom-% Wolfram in eine Kokille abgegossen.

Ingot wird bei 1100°C an Vierkantabmessung die  $(22 \times 22) \text{ mm}^2$ gewalzt, homogenisierend geglüht und abgeschreckt. Anschließend wird Vierkantmaterial das spanabhebend überarbeitet, um eine fehlerfreie Oberfläche für die folgende Kaltumformung durch Walzen zu erhalten. Das Kaltwalzen wird mit einem Abwalzgrad von 99,68 Dickenreduktion durchgeführt.

Das resultierende Nickelband hat eine Dicke von 80 µm und ist 10 hochgradig walztexturiert. Es wird darauf oberhalb von 400°C bis hinauf 1150°C einer 30-minütigen Glühbehandlung zu Ergebnis ist eine nahezu vollständige unterzogen. Das Rekristallisationswürfeltextur wie Fig. 1 und 2 zeigen. Die röntgenographisch gemessenen Intensitäten der (100)-Reflexe im Vergleich zur Intensität der weiteren Reflexhäufungen 15 (Lotgeringfaktor) belegen den deutlichen Legierungseffekt durch Molybdän und Wolfram hinsichtlich Texturverstärkung. Das undotierte Nickelband hat geringere (100)-Intensitäten, die zudem oberhalb von 600°C Glühtemperatur 20 abgeschwächt werden.

### Beispiel 2

Technisch reines Nickel mit einem Reinheitsgrad 99,9 Atom-% Nickel, wird unter Zulegieren von 5 Atom-% 5 Atom-% Wolfram in eine Kokille abgegossen. 25 Molybdän oder Ingot wird bei 1100°C an die Vierkantabmessung  $(22 \times 22) \text{ mm}^2$ gewalzt, homogenisierend qeqlüht abgeschreckt. Anschließend wird das Vierkantmaterial spanabhebend überarbeitet, um eine fehlerfreie Oberfläche für die folgende Kaltumformung durch Walzen zu erhalten. Das 30 Kaltwalzen wird mit einem Abwalzgrad von 99,6€ Dickenreduktion durchgeführt.

Das resultierende Nickelband hat eine Dicke von 80 µm und ist hochgradig walztexturiert. Es wird darauf oberhalb von 800°C

bis hinauf zu 1150°C einer 30-minütigen Glühbehandlung unterzogen. Das Ergebnis ist eine nahezu vollständige Rekristallisationswürfeltextur (Fig. 3 und 4). röntgenographisch gemessenen Intensitäten der (100)-Reflexe 5 im Vergleich zur Intensität der weiteren Reflexhäufungen (Lotgeringfaktor) belegen den deutlichen Legierungseffekt durch Molybdän oder Wolfram hinsichtlich Texturverstärkung. Das undotierte Nickelband hat geringere (100)-Intensitäten, die sich zudem oberhalb von 10 Glühtemperatur weiter abschwächen. Die Festigkeit dieser Bänder wird infolge der Mischkristallhärtung gegenüber dem unlegierten Nickel auf etwa ein Zweifaches angehoben.

### Beispiel 3

- Technisch reines Nickel mit einem Reinheitsgrad von 99,9 Atom-% Nickel, wird unter Zulegieren von 4 Atom-% Molybdän und 6 Atom-% Wolfram in eine Kokille abgegossen. Der Ingot wird bei 1100°C an die Vierkantabmessung (22 x 22) mm² gewalzt, homogenisierend geglüht und abgeschreckt.
- 20 Anschließend wird das Vierkantmaterial spanabhebend überarbeitet, um eine fehlerfreie Oberfläche für die folgende Kaltumformung durch Walzen zu erhalten. Das Kaltwalzen wird mit einem Abwalzgrad von 99,6% Dickenreduktion durchgeführt.
- Das resultierende Nickelband hat eine Dicke von 80 µm und ist hochgradig walztexturiert. Es wird darauf oberhalb von 900°C bis hinauf zu 1200°C einer 30-minütigen Glühbehandlung unterzogen. Das Ergebnis ist eine Rekristallisationstextur, bei der die ehemalige Walzebene und die Würfelfläche des Nickels weitgehend übereinstimmen. Die röntgenographisch gemessenen Intensitäten der (100)-Reflexe im Vergleich zur Intensität der weiteren Reflexhäufungen (Lotgeringfaktor) belegen, dass für diesen Legierungsgehalt an Molybdän oder Wolfram bei Glühtemperaturen im Bereich von 1100°C starke
- 35 (100)-Intensitäten erzielt werden (Fasertextur).

Durch Optimierung der Bedingungen bei der Kaltumformung und der Glühbehandlung, insbesondere auch erhöhte Glühzeiten, ist eine weitere Texturverstärkung im Sinne der Würfellage zu erreichen. Die Festigkeit dieser Bänder wird infolge der Mischkristallhärtung gegenüber dem unlegierten Nickel auf etwa ein Dreifaches angehoben. Der Ferromagnetismus wird zugleich unterdrückt, da die Curie-Temperatur legierungsbedingt stark abgesenkt wird, beispielsweise für ein mit 9,15 Atom-% Molybdän legiertes Nickelsubstrat in den Bereich von 60 K bis 70 K.

# Beispiel 4

Technisch reines Nickel, mit einem Reinheitsgrad 99,9 Atom-% Nickel, wird unter Zulegieren von 9,5 Atom-% Vanadium und 0,3 Atom-% Wolfram in eine Kokille abgegossen. Legierung hat eine chemische Zusammensetzung  $Ni_{90.2}W_{0.3}V_{9.5}$ . Der Ingot wird bei 1100°C die  $(22 \times 22) \text{ mm}^2$ Vierkantabmessung gewalzt, homogenisierend 20 geglüht und abgeschreckt. Anschließend wird das Vierkantmaterial spanabhebend überarbeitet, um eine fehlerfreie Oberfläche für die folgende Kaltumformung durch Walzen zu erhalten. Das Kaltwalzen wird mit einem Abwalzgrad von 99,6% Dickenreduktion durchgeführt.

25

30

35

Das resultierende Nickelband hat eine Dicke von 80  $\mu m$  und ist hochgradig walztexturiert. Es wird darauf oberhalb von 900°C (bis hinauf zu 1200°C) einer 30-minütigen Glühbehandlung unterzogen. Das Ergebnis ist eine Rekristallisationswürfeltextur.

Durch Optimierung der Bedingungen bei der Kaltumformung und der Glühbehandlung, insbesondere auch erhöhte Glühzeiten, ist eine weitere Texturverstärkung im Sinne der Würfellage zu erreichen. Die Festigkeit dieser Bänder wird infolge der

Mischkristallhärtung gegenüber dem unlegierten Nickel auf etwa ein Zwei- bis Dreifaches angehoben. Der Ferromagnetismus wird zugleich unterdrückt, da die Curie-Temperatur legierungsbedingt stark abgesenkt wird, so dass Temperaturbereich des flüssigen Stickstoffs bei 77 K kein ferromagnetisches Verhalten der texturierten Legierung vorliegt.

10

15

20

25

30

# Patentansprüche

 Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Rekristallisationswürfeltextur aufweist und aus einer Nickellegierung besteht, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel

Nia (Mob, Wc)d Me

entspricht, worin M für ein oder mehrere Metalle mit Ausnahme von Ni, Mo oder W steht,

10 mit

$$a = 100 - (d + e)$$

$$(d + e) \leq 50$$

$$b = 0 - 12$$

$$c = 0 - 12$$

15 
$$d = (b + c) = 0,01 - 12$$

$$e = 0 - 49,9$$

- jeweils in Atom-% -

und mit gegebenenfalls enthaltenen geringen herstellungstechnisch bedingten Verunreinigungen.

20

2. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gesamtgehalt an Mo und/oder W im Bereich von 0,01 Atom-% bis 0,3 Atom-% oder im Bereich von 3 Atom-% bis 12 Atom-% liegt.

25

30

- 3. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Nickellegierung aus technisch reinem Ni und 0,1 Atom-% Mo und/oder W oder aus technisch reinem Ni und 5 Atom-% Mo und/oder W oder aus technisch reinem Ni und 10 Atom-% Mo und/oder W besteht.
- 4. Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass M ein oder mehrere Metalle aus der 4. Periode des Periodensystems der Elemente ist bzw. sind, vorzugsweise V, Cr und/oder Cu.

5. Verfahren zur Herstellung des metallischen Werkstoffs gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zunächst auf schmelzmetallurgischem oder pulvermetallurgischem Wege oder durch mechanisches Legieren eine Legierung hergestellt wird, deren Zusammensetzung der allgemeinen Formel

Nia (Mob, Wc)d Me

entspricht, worin M für ein oder mehrere Metalle mit Ausnahme von Ni, Mo oder W steht,

mit

 $10 \quad a = 100 - (d + e)$ 

 $(d + e) \leq 50$ 

b = 0 - 12

c = 0 - 12

d = (b + c) = 0,01 - 12

15 e = 0 - 49,9

- jeweils in Atom-% -

und mit gegebenenfalls enthaltenen geringen herstellungstechnisch bedingten Verunreinigungen, und dass diese Legierung mit einer Warmumformung sowie mit einer nachfolgenden hochgradigen Kaltumformung mit mehr als 80% Dickenreduktion zu Band verarbeitet und schließlich in reduzierender oder nichtoxidierender Atmosphäre einer rekristallisierenden Glühung zur Erzielung der Würfeltextur unterworfen wird.

- 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die schmelzmetallurgische Herstellung der Legierung durch Gießen in eine Kupferkokille erfolgt.
- 7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die pulvermetallurgische Herstellung der Legierung durch Kalt- und/oder Heißpressen unter isostatischen Bedingungen erfolgt.

8. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die hochgradige Kaltumformung mittels Walzen ausgeführt wird, wobei Walzgrade mit mehr als 80% Dickenreduktion, vorzugsweise mit mehr als 98% Dickenreduktion angewandt werden.

9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die rekristallisierende Glühung bei Temperaturen im Bereich von 350°C bis 1150°C ausgeführt wird.

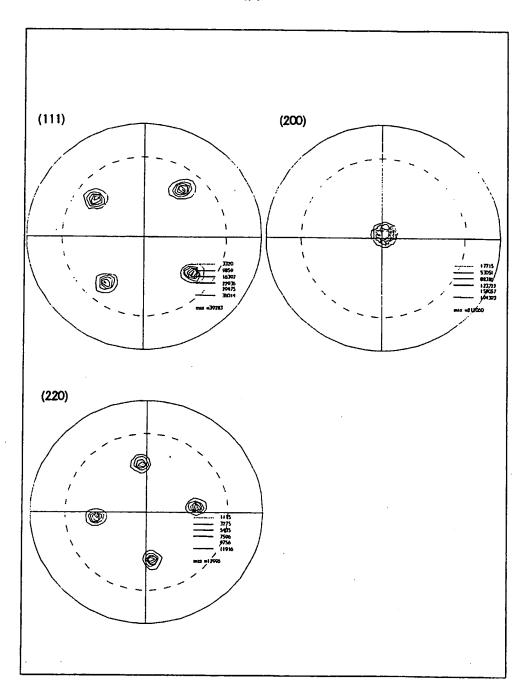


Fig. 1

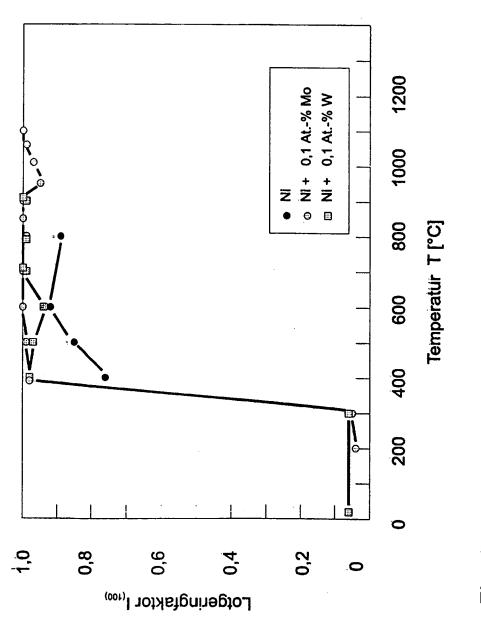


Fig. 2

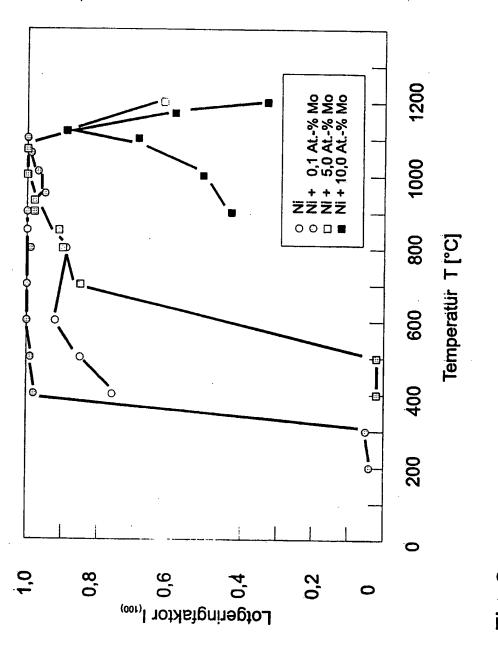
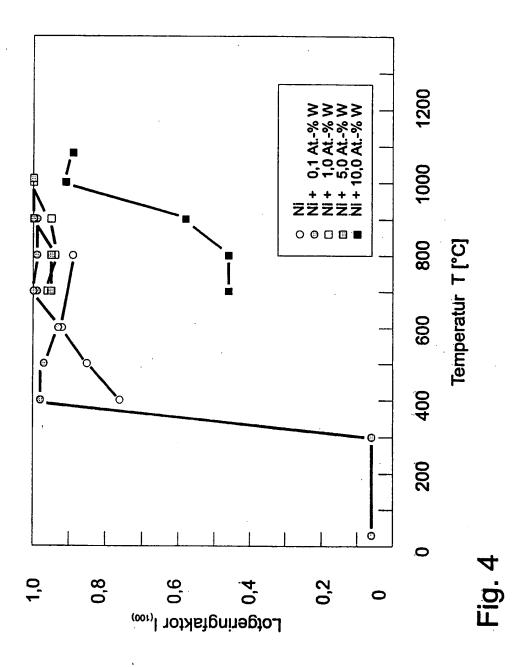


Fig. 3





Int ational Application No

			PCT/DE 00/00404
A. CLASS IPC 7	SIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C19/00 C22F1/10		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
According	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	sification and IPC	
	SEARCHED		
IPC 7	ocumentation searched (classification system followed by classification sy	cation symbols)	
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are inclu	ded in the fields searched
Élemen			
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical.	search terms used)
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 783 145 A (REYDET PIERRE L	OUTC FT	
^	AL) 21 July 1998 (1998-07-21)	0012 F1	1-5,8,9
-	*example and claims*		
X	US 4 948 434 A (INOUE TADASHI	ET AL)	1-5,8,9
	14 August 1990 (1990-08-14) *column 3, table 1 and claims*		
χ .			
^	EP 0 889 488 A (IMPHY SA) 7 January 1999 (1999-01-07)	·	1-5,9
	*pages 3, 4 and 6*		
X	US 5 500 057 A (INOUE TADASHI	ET AL)	1-5,9
	19 March 1996 (1996-03-19) column 4, line 44 - line 46		
Α		. == \	
^	DE 22 25 020 A (HITACHI:METALS 6 December 1973 (1973-12-06)	LTD)	1-9
	~~~	-/	
	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family me	embers are listed in annex.
	tegones of cited documents :	T later document publis	ned after the international filing date of in conflict with the application but
Considi	ant defining the general state of the art which is not ered to be of particular relevance locument but published on or after the international	cited to understand t	he principle or theory underlying the
"L" docume	of which may throw doubts on prior by claims) or	cannot be considered	r relevance: the claimed invention d novel or cannot be considered to slep when the document is taken alone
citation	s cred to establish the publication date of another i or other special reason (as specified)	"Y" document of particula cannot be considered	relevance; the claimed invention
Other n	int referring to an oral disclosure, use, exhibition or neans nt published prior to the international filling date but	. document is combine	d with one or more other such docu- tion being obvious to a person skilled
iater un	an the priority date claimed	'&" document member of	the same patent family
Care of the 5	ctual completion of the international search	Date of mailing of the	international search report
14	4 June 2000	26/06/200	00
Name and m	eating address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.	n.dl.	
	Fax: (+31-70) 340-3016	Badcock,	G

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)



Inte. donal Application No
PCT/DE 00/00404

ategory .	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
		The same of walling.
١	US 5 788 783 A (BAUDRY JACQUES ET AL) 4 August 1998 (1998-08-04)	1-9
	·	
	·	
		·
	_	
	,	
İ		
İ		



Information on patent family members

Intel Jonal Application No
PCT/DE 00/00404

Patent document cited in search report		Publication date	٩	atent family member(s)	Publication date
US 5783145	A	21-07-1998	FR EP	2745298 A 0792943 A	29-08-1997 03-09-1997
US 4948434	А	14-08-1990	AT AT DE FR IT JP JP JP KR	394581 B 75189 A 3910147 A 2629472 A 1228745 B 1983066 C 2030743 A 7006046 B 9204678 B	11-05-1992 15-10-1991 19-10-1989 06-10-1989 03-07-1991 25-10-1995 01-02-1990 25-01-1995 13-06-1992
EP 0889488	Α	07-01-1999	FR JP	2765724 A 11092888 A	08-01-1999 06-04-1999
US 5500057	Α	19-03-1996	JP JP DE DE KR US	2803522 B 6316736 A 4336882 A 4345264 C 9608887 B 5525164 A 5669989 A	24-09-1998 15-11-1994 03-11-1994 30-01-1997 05-07-1996 11-06-1996 23-09-1997
DE 2225020	Α	06-12-1973	NONE		~
US 5788783	Α	04-08-1998	FR EP JP	2737043 A 0756015 A 9184034 A	24-01-1997 29-01-1997 15-07-1997

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen
PCT/DE 00/00404

			101/02 00	700404
A. KLASSII IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C22C19/00 C22F1/10			
Nach der Int	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kla	ssifikation und der IPK		
	RCHIERTE GEBIETE		<del></del>	
Recherchier IPK 7	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo C22C C22F	ole )		
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	oweit diese unter die rec	herchierten Gebiete	fallen
Während da	r internationalen Recherche konsuttierte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank un	d evti. verwendete 3	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN			
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komme	enden Teile	Betr. Anspruch Nr.
<b>X</b>	US 5 783 145 A (REYDET PIERRE LOU AL) 21. Juli 1998 (1998-07-21) *Beispiele und Ansprüche*	JIS ET		1-5,8,9
X	US 4 948 434 A (INOUE TADASHI ET 14. August 1990 (1990-08-14) *Spalte 3, Tabelle 1 und Ansprüch	•	-	1-5,8,9
X	EP 0 889 488 A (IMPHY SA) 7. Januar 1999 (1999-01-07) *Seiten 3,4 and 6*			1-5,9
X	US 5 500 057 A (INOUE TADASHI E1 19. März 1996 (1996-03-19) Spalte 4, Zeile 44 - Zeile 46	ΓAL)	·	1-5,9
A	DE 22 25 020 A (HITACHI METALS LT 6. Dezember 1973 (1973-12-06) 	TD) -/		1-9
X Weit	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang	Patentfamilie	
"A" Veröffer aber n "E" älteres Anmei	e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist	oder dem Prioritäts Anmeldung nicht ko Erlindung zugrunde Theorie angegeben	datum veröffentlicht billdiert, sondern nur billegenden Prinzips i ist	internationalen Anmeldedatum worden ist und mit der zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden tung; die beanspruchte Erfindung
schein andere soll od ausget "O" Veröffe eine B "P" Veröffer dem b	ntlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht mitichung, die vor dem internationalen Anmeddedatum, aber nach eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann allein aufgrum ertinderischer Tätig "Y" Veröffentlichung vor kann nicht als auf e werden, wenn die V Veröffentlichungen diese Verbindung fü "&" Veröffentlichung, die	d dieser Veröffentlic keit beruhend betra in besonderer Bedeu rfinderischer Tätigk veröffentlichung mit dieser Kategorie in ür einen Fachmann in Mitglied dersetben	thung nicht als neu oder auf chtet werden tung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und nahellegend ist Patentfamilie ist
Januari Ges /	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des	internationalen Red	cherchenberichts
	4. Juni 2000	26/06/2	000	
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt. P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Be	ediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.	Badcock	G	





Intuitionales Aktenzeichen
PCT/DE 00/00404

0./5		1/02 00	00/00404	
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Kategone' Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Ans				
		1 4114	Betr. Anspruch Nr.	
A·	US 5 788 783 A (BAUDRY JACQUES ET AL) 4. August 1998 (1998-08-04)		1-9	
		-	,	
·				
į				



Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamitie gehören

Intic Jionales Aktenzeichen
PCT/DE 00/00404

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentlamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5783145	A	21-07-1998	FR EP	2745298 A 0792943 A	29-08-1997 03-09-1997
US 4948434	A	14-08-1990	AT AT DE FR IT JP JP JP KR	394581 B 75189 A 3910147 A 2629472 A 1228745 B 1983066 C 2030743 A 7006046 B 9204678 B	11-05-1992 15-10-1991 19-10-1989 06-10-1989 03-07-1991 25-10-1995 01-02-1990 25-01-1995 13-06-1992
EP 0889488	A	07-01-1999	FR JP	2765724 A 11092888 A	08-01-1999 06-04-1999
US 5500057	A	19-03-1996	JP JP DE DE KR US	2803522 B 6316736 A 4336882 A 4345264 C 9608887 B 5525164 A 5669989 A	24-09-1998 15-11-1994 03-11-1994 30-01-1997 05-07-1996 11-06-1996 23-09-1997
DE 2225020	A	06-12-1973	KEIN	E	
US 5788783	Α	04-08-1998	FR EP JP	2737043 A 0756015 A 9184034 A	24-01-1997 29-01-1997 15-07-1997